Khaoula M'Rad

UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES TANGER
DEPARTEMENT DE CHIMIE



TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

DEUG &GEUT

MIPC- BCG- GE/GM

MODULES: C1301 &C111

Année universitaire : 2009/2010



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
TANGER

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

MODULES C111 , C1301, GE/GM

I - DESCRIPTION :

MANIPULATION N°1 : ALCALIMETRIE

Objectif : Dosage volumétrique des bases ($NaOH, Na_2CO_3$) par des acides (HCl, H_2SO_4) en présence d'un indicateur coloré (**hélianthine, thymolphtaléine**).

MANIPULATION N°2 : MANGANIMETRIE

Objectif : Dosage volumétrique d'oxydo-réduction l'oxydant étant **le permanganate de potassium** $KMnO_4$.
Une solution de **sulfate ferreux** $FeSO_4$ de normalité connue sera utilisée pour doser une solution de permanganate de potassium.
Cette dernière servira pour le dosage en retour d'une solution de **bichromate de potassium** $K_2Cr_2O_7$.

MANIPULATION N°3 : IODOMETRIE

Objectif : Dosage volumétrique d'oxydo-réduction, utilisant l'iode I_2 comme oxydant.
Des solutions réductrices de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ et de **bisulfite de sodium** $NaHSO_3$ seront ainsi dosées.
L'indicateur coloré utilisé sera **l'empois d'amidon**.

MANIPULATION N°4 : PREPARATION D'UNE SOLUTION DE HCl

Objectif : Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de normalité fixée, à partir de la solution commerciale , dont le pourcentage massique n'est connu qu'approximativement.
Cette manipulation fera intervenir plusieurs dosages de solutions de HCl par une base étalon, le **tétraborate de sodium** ou **borax** ($Na_2B_4O_7, 10H_2O$).
L'indicateur coloré utilisé sera **le rouge de méthyle**.

II - BIBLIOGRAPHIE :

* 144 manipulations de Chimie Générale et Minérale. M.DEFRANCESCHI [Ellipses].
* Expériences de Chimie. F. SOUIL ; L. LEBOUTET [Breal].

III- MODE D'EVALUATION :

4 comptes-rendus + un examen



RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

I - L'EQUIVALENT:

Un équivalent est un élément actif (H_3O^+ , OH^- , électron) mis en jeu au cours d'une réaction chimique donnée.

On appelle le nombre d'équivalents , noté p , le nombre de ces éléments actifs mis en jeu par une molécule au cours d'une réaction donnée.

Exemples:

$$NaOH + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + H_2O \quad (p=1)$$

$$H_2SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 2H_3O^+ \quad (p=2)$$

$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + 1e^- \quad (p=1)$$

II - NORMALITE:

La normalité est le nombre de moles d'équivalents du réactif dissous par litre de solution:

$$N = \frac{\text{nombre de moles d'equivalents}}{\text{volume du réactif en litres}} \quad (N)$$

Unité: moles d'éq/l ou N

Exemples:

* Une solution est dite normale lorsqu'elle contient une mole d'équivalent par litre de solution.

On la note: normalité = 1N

* Une solution est dite décinormale lorsqu'elle contient 1/10ème de mole d'équivalent par litre.

On la note: normalité = 0,1N

III - MOLARITE M ou CONCENTRATION MOLAIRE :

La molarité d'un constituant i est le nombre de moles n_i de ce constituant par litre de solution:

$$M_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{(moles/l)}$$

* Relation entre molarité (M_i) et normalité (N_i) :



$$M_i = \frac{N_i}{p}$$ avec p = nombre d'équivalents

IV - TITRE PONDERAL P ou CONCENTRATION MASSIQUE :

Le titre pondéral est la masse en grammes du constituant i par litre de solution:

$$P_i = \frac{m_i}{V} \quad (g/l)$$

* Relation entre titre pondéral P_i et molarité M_i :

$$P_i = M_i \cdot \text{masse molaire}$$

Remarque: Il ne faut pas confondre le nombre d'équivalents p avec le titre pondéral P.

****



L'analyse quantitative ou dosage d'une solution permet de déterminer la quantité de soluté dissous dans un volume connu de solution.

Les principales méthodes de dosage sont les suivantes:

* **La volumétrie** : La méthode est relativement rapide et donne une précision sur les résultats d'environ 1%.

* **La gravimétrie** : La méthode est lente mais souvent très précise (1%).

* **La spectrophotométrie** : Elle repose sur l'absorption de la lumière et s'applique particulièrement au dosage des éléments présents en petite quantité (1%).

I - DOSAGE VOLUMETRIQUE:

1°) - Principe:

Pour doser une solution A , il faut trouver une solution B susceptible de réagir sur elle conformément à l'équation:

$$m\,A + n\,B \longrightarrow m'\,A' + n'\,B' \qquad (1)$$

Le système est au point équivalent lorsque les quantités de A et de B correspondent aux coefficients m et n de l'équation (1).
Connaissant le volume versé de la solution B connue, on pourra déduire la quantité de A, à condition de pouvoir déterminer le point équivalent.

2°) - Mise en évidence du point équivalent:

Il est déterminé au moyen d'indicateurs colorés ou par la coloration propre de l'une des substances.

3°) - Matériel de dosage volumétrique:

Le matériel de mesure de volume consiste principalement en une burette, pipette et fiole jaugée , dont le volume est préalablement étalonné , et en divers récipients , béchers, erlenmeyers, éprouvettes graduées dont le volume est approximatif.

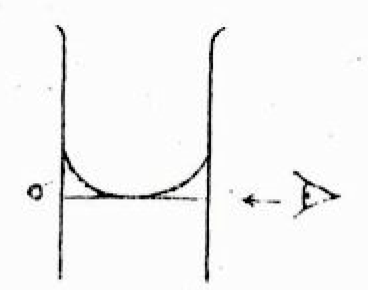
4°) - Propreté du matériel:

Avant tout dosage, le matériel doit être lavé puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée de façon à éviter de souiller la solution à doser.
Il faut aussi vérifier l'étanchéité de la burette et son bon fonctionnement.



5°) - Technique de dosage:

Un dosage volumétrique exige de la précision et de la propreté.
Après avoir rincé la burette à l'eau distillée, il faut la rincer avec un petit volume de la solution connue, puis remplir cette burette avec cette solution en évitant les bulles d'air.
La graduation 0 de la burette doit être tangente au ménisque formé par le liquide:



Il faut également pipetter un petit volume de la solution inconnue pour rincer la pipette, puis prélever avec soin le volume déterminé de la solution inconnue, et enfin la transvaser dans le bécher.

Premier essai ou dosage grossier:

Il permet de déterminer rapidement la zone approximative du virage de l'indicateur coloré, s'il y en a, ou de l'apparition d'une coloration caractéristique, en versant, à l'aide de la burette, ml par ml de solution connue.

Essais suivants:

On fait au moins 2 essais précis. A l'approche de la zone de virage déterminée précédemment, on fait écouler la solution goutte à goutte en réglant le flux du robinet de la burette.
Le bécher contenant la solution inconnue, toujours placé sous la burette, doit être agité manuellement après chaque goutte.
L'apparition d'un tout début de coloration indique la fin du dosage.

6°) - Présentation des résultats:

Les calculs numériques de normalité, de molarité et de concentration massique ne pourront être simplifiés qu'une fois les incertitudes évaluées. (cf chapitre suivant)

Exemple:

$$N = 0,10765 \text{ mole d'équivalent/litre}$$

Le calcul d'erreur donne $\Delta N = 0,0016$ mole d'éq/l

On écrira finalement: $N = (0,108 \pm 0,002)$ mole d'éq/l

N, ΔN : 0, ...

****



Dans toute expérience, il est primordial d'estimer la précision des résultats obtenus, afin de pouvoir connaître les incertitudes sur les valeurs calculées.

Ces incertitudes peuvent provenir de divers facteurs, mais à notre niveau nous allons nous intéresser uniquement à l'erreur donnée par l'appareil de mesure lui-même.

Exemples:

* Sur une burette de 25 ml , vous lisez une incertitude de 0,1 ml:

$$\Delta V = \pm\ 0,1 \text{ ml}$$

* Sur une pipette de 10 ml, vous lisez une incertitude de 0,02 ml:

$$\Delta V = \pm\ 0,02 \text{ ml}$$

I - CHIFFRES SIGNIFICATIFS:

Les chiffres représentant la valeur d'une certaine grandeur, obtenue à partir des mesures physiques, doivent rendre compte de la précision avec laquelle cette valeur est obtenue.

On se réfère donc aux conventions suivantes:

1°) - Les chiffres utilisés pour représenter le résultat d'une mesure sont considérés comme connus avec certitude, à l'exception du dernier chiffre.
Tous les chiffres considérés comme certains , plus le chiffre incertain sont donc comptés comme "chiffres significatifs".

Exemple:

Lorsqu'on écrit qu'une certaine quantité a une masse de 1,452 g , le nombre utilisé a 4 chiffres significatifs dont le 1, le 4, et le 5 sont connus avec certitude et dont le 2 n'est pas certain.
Ecrire qu'une masse est égale à 1,452 g signifie qu'on a utilisé pour la mesurer une balance sensible à 0,001 g .

2°) - Le zéro indiquant un nombre inférieur à 1 ainsi que les zéros qui le suivent après la virgule, ne sont pas comptés comme chiffres significatifs.

Exemple:

0,00904 mole/l : 3 chiffres significatifs (9,0,4)

3°) - Au contraire, un zéro ou des zéros à l'extrême droite d'un nombre sont comptés comme chiffres significatifs

Exemple:

4,0050 g/l : 5 chiffres significatifs (4,0,0,5,0)



4°) - Pour arrondir un nombre, on suit les règles suivantes:

a - On augmente d'une unité le dernier chiffre significatif si le nombre qui le suit est supérieur à 5 :

3,4361 -------> 3,44

b - On laisse inchangé le dernier chiffre significatif si le nombre qui le suit est inférieur à 5 :

3,4341 -------> 3,43

5°) - Soit une grandeur X dont la détermination est entâchée d'une incertitude ΔX .
On ne connaît donc la valeur de X qu'à ΔX près , ce que l'on écrit:

$$X \pm \Delta X$$

<u>**Le nombre de chiffres significatifs de X est déterminé par la valeur ΔX .**</u>

II - CALCUL D'INCERTITUDE:

Pour calculer l'incertitude X , il faut tout d'abord calculer la différentielle dX et ensuite passer aux valeurs absolues:

$$\Delta X = |dX| = |-dX|$$

Pour calculer les différentielles dX , on se placera dans l'un des cas suivants:

1°) - Cas des expressions simples:

* $X = a \cdot Y$ avec a une constante et X, Y variables.

alors $dX = a \cdot dY$ donc $\Delta X = a \cdot \Delta Y$

* $X = \dfrac{Y_1 + Y_2 - Y_3}{a}$ avec a une constante et X, Y_1, Y_2, Y_3 variables.

alors $dX = 1/a \cdot d(Y_1 + Y_2 - Y_3) = 1/a \cdot (dY_1 + dY_2 - dY_3)$

On pose: $\Delta = |d|$ et on obtient:

$$\Delta X = 1/a\ (\Delta Y_1 + \Delta Y_2 + \Delta Y_3) \quad \text{soit} \quad \Delta X = \frac{\Delta Y_1 + \Delta Y_2 + \Delta Y_3}{a}$$

2°) - Cas des expressions complexes:

Soit $X_1 = \dfrac{X_2 \cdot Y_2}{Y_1}$ Cherchons ΔX_1



$$dX1 = \frac{Y_1\ d(X_2Y_2)\ -\ X_2Y_2\ dY_1}{{Y_1}^2}$$

$$dX_1 = \frac{Y_1X_2\ dY_2\ +\ Y_1Y_2\ dX_2\ -\ X_2Y_2\ dY_1}{Y_1\ \dfrac{X_2Y_2}{X_1}}$$

$$dX_1 = X_1\ [\ \frac{dY_2}{Y_2} + \frac{dX_2}{X_2} - \frac{dY_1}{Y_1}\ ]$$ On pose $\Delta = |d|$ et

$$\Delta X_1 = X_1\ [\ \frac{\Delta Y_2}{Y_2} + \frac{\Delta X_2}{X_2} + \frac{\Delta Y_1}{Y_1}\ ]$$

On peut arriver au même résultat par un chemin plus simple, en appliquant la fonction log avant de passer à la différentielle:

$$\log X_1 = \log (X_2Y_2) - \log Y_1$$

$$\log X_1 = \log X_2 + \log Y_2 - \log Y_1$$

$$d(\log X_1) = d(\log X_2) + d(\log Y_2) - d(\log Y_1)$$

soit $$\frac{dX_1}{X_1} = \frac{dX_2}{X_2} + \frac{dY_2}{Y_2} - \frac{dY_1}{Y_1}$$

enfin $$\boxed{\Delta X_1 = X_1\ [\ \frac{\Delta Y_2}{Y_2} + \frac{\Delta X_2}{X_2} + \frac{\Delta Y_1}{Y_1}\ ]}$$

En général, pour des expressions complexes (produit ou rapport de deux variables), c'est la deuxième méthode que l'on utilise , c'est-à-dire l'introduction du logarithme avant de faire les différentielles.

****



CONSEILS GENERAUX POUR L'EXECUTION

DES TRAVAUX PRATIQUES

ASSIDUITE, PREPARATION ET COMPTE-RENDUS DES TRAVAUX PRATIQUES:

Toute absence non justifiée à une séance de travaux pratiques sera sanctionnée par la note 0/20.
Des absences répétées conduiront à l'élimination de l'étudiant à la participation à l'examen du module de Chimie.

Nous vous demandons de préparer, avant chaque séance, la manipulation qui vous sera proposée, en effectuant à l'avance les calculs théoriques et les équations de réactions chimiques demandées.

A la fin de chaque séance de TP, vous devrez obligatoirement rendre un compte-rendu de la manipulation que vous venez de faire.

Il est évident que si vous ne préparez pas votre manipulation avant de venir en salle de TP, les mesures que vous ferez n'auront pour vous aucune signification et il vous sera impossible de remettre votre rapport.

Votre professeur vous posera d'ailleurs des questions pendant la manipulation.

Vous travaillerez par binômes.

CONDUITE A TENIR EN SALLE DE TRAVAUX PRATIQUES:

Il est formellement interdit de fumer en salle de TP.

Le matériel de TP, particulièrement fragile, doit être manipulé avec précaution.

Tout problème de matériel doit être immédiatement signalé à votre professeur.

Il faut toujours travailler avec du matériel parfaitement propre.

Chaque paillasse a les produits nécessaires à sa disposition et vous ne devrez jamais oublier de reboucher chaque bouteille après utilisation.

Il ne faut jamais pipetter une solution directement de la bouteille, on le fera à partir d'un bécher dans lequel on aura versé une petite quantité de solution.

Il faut manipuler avec beaucoup de soin et de précision, afin de minimiser les erreurs dues au manipulateur.

Avant de quitter la salle de TP, il faut vérifier que:

* Tout le matériel utilisé est parfaitement lavé à l'eau distillée et rangé à sa place.

* La burette est remplie d'eau distillée avec un bécher en-dessous pour récupérer toute fuite.

* La pissette est remplie d'eau distillée.

* Les bouteilles de produits chimiques sont bouchés et rangés à leur place.

* La paillasse est propre.

Tous les produits chimiques sont dangereux : ils sont toxiques, corrosifs et souvent inflammables.
Il faut donc être extrêmement prudents, afin d'éviter tout accident par brûlures ou blessures, pour vous et pour vos voisins.

Pour votre sécurité et celle des autres, il faut:

* Réfléchir avant d'agir.

* Porter obligatoirement une blouse en coton.

* Maintenir la paillasse parfaitement propre.

* Si la peau ou les yeux sont touchés par un produit corrosif, laver immédiatement à l'eau.

* Ne pas pipetter trop fort, pour éviter que le produit n'atteigne la bouche.

* Eviter particulièrement de verser de l'eau sur un acide concentré (risque de projections violentes).

* Respecter scrupuleusement les consignes relatives à chaque manipulation.

COMMENT PRESENTER ET REDIGER UN RAPPORT?

Chaque rapport ou compte-rendu devra obligatoirement présenter:

* Vos nom et prénom,

* Votre spécialité,
* Le numéro de votre groupe,
* Le numéro et le titre de la manipulation,
* Le but de la manipulation,
* Les réponses précises aux questions posées dans ce polycopié,
* Les valeurs trouvées expérimentalement avec leur incertitude,
* Les calculs d'incertitude,
* Le résultat final qui doit être donné sous la forme:

$$X = (X_{moy} \pm \Delta X) \text{ (unité)}$$

* L'unité pour chaque grandeur et chaque résultat.

****



MATERIEL DE MESURE ET DE TRAVAIL

PISSETTE

FLACONS

BALLON

BECHER

ERLENMEYER

BURETTE

ENTONNOIR CONIQUE

PIPETTES
JAUGEES
à 1 et 2 traits
de 10 cc

FIOLES JAUGEES de 100 cc
bord évasé   à col rodé

EPROUVETTE
A PIED



MANIPULATION N°1 : ALCALIMETRIE

L'alcalimétrie est le dosage volumétrique des bases par des acides en présence d'un indicateur coloré.

Cet indicateur coloré est choisi de telle façon que le changement de sa couleur intervienne dans la zone où se trouve le point d'équivalence de la réaction de neutralisation.

Réaction de neutralisation:

Lorsqu'on fait agir une quantité de matière d'un acide AH sur une base BOH , on a la réaction suivante:

$$\underset{\text{acide}}{AH} + \underset{\text{base}}{BOH} \longrightarrow \underset{\text{sel}}{AB} + \underset{\text{eau}}{H_2O}$$

La réaction de neutralisation correspondant au point d'équivalence est:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

ou $$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Au point d'équivalence, le nombre de moles d'équivalents ajoutés par le réactif AH (H_3O^+) est égal au nombre de moles d'équivalents libérés par le réactif BOH (OH^-).

$$n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$$

ce qui correspond à la relation suivante:

$$N_A\,V_A = N_B\,V_B$$

N_A , V_A normalité et volume de l'acide

N_B , V_B normalité et volume de la base

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE SOUDE CARBONATEE ($NaOH, Na_2CO_3$)

Lorsqu'on laisse une solution de soude en contact avec l'air, il y a fixation du CO_2 atmosphérique selon la réaction suivante:

$$2\,NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

On dit qu'on a une solution de soude carbonatée, notée:

$$(NaOH, Na_2CO_3)$$



Le but de cette manipulation est la détermination de la normalité de NaOH et celle de Na_2CO_3 .

Pour cela, nous allons suivre les étapes suivantes:

1°) - Détermination de la basicité totale:

Nous allons déterminer la normalité totale de NaOH, Na_2CO_3.

a) - Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

+ Solution basique:

Na_2CO_3 : $CO_3^{--} + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + OH^-$

$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow (H_2O + CO_2) + OH^-$

Becher → NaOH : $NaOH + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + H_2O$

+ Solution acide:

burette → H_2SO_4 : $H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 2H_3O^+$

b) - Mode opératoire:

Burette : la solution de H_2SO_4

Bécher : 10 ml de soude carbonatée (mesurés avec la pipette)

+ 2 gouttes d'hélianthine (indicateur coloré)

* Faites le dosage en faisant couler la solution H_2SO_4 goutte à goutte dans le bécher, jusqu'au changement de coloration.

* Notez le volume de H_2SO_4 versé.

* Refaites le dosage 3 fois.

c) - Résultats:

* Calculer le volume moyen de H_2SO_4 avec son incertitude.

* Donner l'expression de la normalité N de la soude carbonatée.

* Donner l'expression de l'incertitude ΔN.

* Ecrire le résultat final $(N \pm \Delta N)$ avec son unité.

2°) - Dosage de la soude NaOH par HCl:

En contact avec l'air, la soude NaOH s'est carbonatée par la fixation de CO_2 atmosphérique.

Dans cette opération, nous désirons doser uniquement la soude NaOH .



Pour cela, il faut ajouter du chlorure de baryum $BaCl_2$ afin d'éliminer la totalité du bicarbonate selon la réaction suivante:

$$Na_2CO_3 \quad + \quad BaCl_2 \quad \text{------>} \quad BaCO_3 \quad + \quad 2NaCl$$

d'où la formation d'un précipité blanc de $BaCO_3$.

a) - Mode opératoire:

Burette: Solution de HCl

Bécher: 10 ml de soude carbonatée (mesurés avec la pipette)

+ 10 ml de $BaCl_2$ (mesurés avec l'éprouvette)

+ 4 gouttes de thymolphtaléine (indicateur coloré)

* Effectuez le dosage jusqu'au virage de l'indicateur coloré et notez le volume de HCl versé.

* Répétez ce dosage 3 fois.

b) - Résultats:

* Calculer le volume moyen de HCl avec son incertitude.

* Donner l'expression de la normalité N_1 de la soude.

* Etablir l'expression de son incertitude ΔN_1.

* Ecrire le résultat final: $(N_1 \pm \Delta N_1)$ avec son unité.

* Calculer la molarité M_1 et ΔM_1 de la soude avec son unité.

3°) - Détermination de la normalité de Na_2CO_3 :

Après avoir déterminé la normalité totale N de la soude carbonatée ($NaOH, Na_2CO_3$) et la normalité N_1 de la soude NaOH, vous devrez:

* Déduire la normalité N_2 du carbonate (Na_2CO_3).

* Donner l'expression de ΔN_2.

* Donner l'expression de la molarité M_2 et ΔM_2 de Na_2CO_3.

* Ecrire les résultats finaux sous la forme: $(N_2 \pm \Delta N_2)$, $(M_2 \pm \Delta M_2)$ avec les unités.

Remarque:

Les normalités des solutions de H_2SO_4 et HCl utilisées vous seront données en salle de TP.

****



MANIPULATION N°2 : MANGANIMETRIE

I - PRINCIPE DE LA MANIPULATION:

Une solution de sulfate ferreux ($FeSO_4$) de normalité connue sera utilisée pour doser une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$).

Cette dernière sera utilisée pour le dosage en retour d'une solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).

II - RAPPELS THEORIQUES:

1°) - Dosage d'un réducteur par le permanganate de potassium en milieu acide sulfurique:

La manganimétrie regroupe l'ensemble des dosages d'oxydo-réduction dans lesquels l'oxydant est le permanganate de potassium.

La demi-réaction qui interviendra dans ces dosages en milieu acide suffisamment concentré est:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O \qquad (1)$$

Les électrons nécessaires à la réduction de MnO_4^- sont fournis par un réducteur.

Dans cette manipulation, le réducteur sera l'ion Fe^{++} provenant de $FeSO_4$, suivant la demi-réaction suivante:

$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^- \qquad (2)$$

2°) - Dosage en retour d'un oxydant par le permanganate de potassium:

L'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est un oxydant, il est réduit en milieu acide sulfurique selon la demi-réaction:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (3)$$

On ne peut pas doser directement le bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ par le sulfate Fe^{2+}, SO_4^{2-} car le changement de coloration qui accompagne la zone de virage ne peut pas être facilement mis en évidence.
C'est pour cela qu'on utilise la méthode du dosage en retour.



3°) - Principe du dosage en retour:

Au cours de ce dosage, nous avons 3 composés différents:

2 oxydants MnO_4^- et $Cr_2O_7^{--}$, et 1 réducteur Fe^{++}.

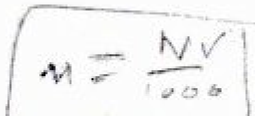
Au point d'équivalence, le nombre de moles d'équivalents libérés par la solution réductrice est égal au nombre de moles d'équivalents captés par les solutions oxydantes:

$$n_{eq}\,(Fe^{2+}) = n_{eq}\,(MnO_4^-) + n_{eq}\,(Cr_2O_7^{--}) \qquad (4)$$

Soient: N, V la normalité et le volume de $FeSO_4$

N_1, V_1 la normalité et le volume de $KMnO_4$

N_2, V_2 la normalité et le volume de $K_2Cr_2O_7$



Par définition des normalités on a:

$$N = \frac{n_{eq}\,(Fe^{++})}{10^{-3}.V} \implies n_{eq}\,(Fe^{++}) = \frac{N.V}{1000}$$

$$N_1 = \frac{n_{eq}\,(MnO_4^-)}{10^{-3}.V_1} \implies n_{eq}\,(MnO_4^-) = \frac{N_1.V_1}{1000}$$

$$N_2 = \frac{n_{eq}\,(Cr_2O_7^{--})}{10^{-3}.V_2} \implies n_{eq}\,(Cr_2O_7^{--}) = \frac{N_2.V_2}{1000}$$

D'après la relation (4), on a, au point d'équivalence:

$$\frac{N.V}{1000} = \frac{N_1.V_1}{1000} + \frac{N_2.V_2}{1000}$$

Remarques:

* On divise par 1000 car en pratique, on travaille toujours en cm^3

1 litre = 1000 ml = 1000 cm^3

* Ce principe du dosage en retour peut aussi être appliqué aux dosages acido-basiques: un acide avec deux bases ou une base avec deux acides.

* Si le milieu n'est pas assez acide, le MnO_4^- se réduit en MnO_2 au lieu de Mn^{++}.

III - MANIPULATION:

1°) - Dosage du permanganate de potassium par le sulfate ferreux:

a) - Mode opératoire:

* Bécher: 10 ml de $FeSO_4$ (mesurés avec la pipette)

  + 10 ml de H_2SO_4 2N concentré (mesurés avec l'éprouvette)

* Burette: solution de permanganate de potassium.

* Additionnez lentement le permanganate dans le bécher qui doit être agité manuellement.
Arrêtez l'addition dès l'apparition d'une coloration rose persistante due à un léger excès de permanganate.

* Répétez ce dosage 3 fois.

b) - Résultats:

* Donner la valeur moyenne du volume de permanganate versé.

* Ecrire les deux demi-réactions ainsi que l'équation bilan des 2 couples red/ox du dosage.

* Quelle est la normalité d'une solution décimolaire de permanganate ?

* Calculer la normalité N_1 , molarité M_1, et titre pondéral P_1 de la solution de permanganate.

* Donner la précision sur les résultats obtenus.

Remarque:

La normalité N de $FeSO_4$ vous sera donnée pendant la séance de TP.

2°) - Dosage en retour du bichromate de potassium:

a) - Mode opératoire:

* Bécher: 20 ml de $FeSO_4$ (mesurés avec la pipette).

  + 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ (mesurés avec la pipette)

  + 10 ml de H_2SO_4 (mesurés avec l'éprouvette)

* Burette: Solution de permanganate.

Additionnez le permanganate dans le bécher jusqu'à apparition d'une coloration gris-vert traduisant une goutte en excès de $KMnO_4$.

Remarque:

Si vous avez du mal à suivre l'évolution de la couleur, vous pouvez préparer une solution dite étalon contenant les mêmes



composés que ceux du bécher.
(20 ml de $FeSO_4$ + 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ + 10 ml de H_2SO_4).

b) - Résultats:

* Donner le volume moyen de permanganate versé. $V_{moy} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = ?$

* Ecrire la réaction globale du dosage qui a lieu dans le bécher.

* Quelle est la normalité d'une solution molaire de bichromate relativement à la réaction utilisée dans ce dosage ?

* Que peut-on dire si l'on observe un changement de coloration à la première goutte de permanganate ?

* Donner l'expression de la normalité N_2 du bichromate ainsi que celle de son incertitude ΔN_2.

* Calculer la normalité N_2, la molarité M_2 et le titre pondéral P_2 du bichromate. A · N

$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$ $C = \frac{N}{P}$

****



MANIPULATION N° 3 : IODOMETRIE

L'iodométrie est une méthode d'analyse volumétrique basée sur des réactions d'oxydo-réduction utilisant le couple red/ox: I^-/I_2.

I - BUT DE LA MANIPULATION:

Au cours de cette manipulation, nous allons doser des solutions réductrices ($S_2O_3^{--}$ et HSO_3^-) en utilisant l'iode I_2 comme oxydant.

L'iode I_2 de coloration brune se réduit en ion iodure I^- incolore. Le nombre d'oxydation de l'iode passe de 0 à -1 selon la demi-réaction suivante:

$$I_2 \quad + \quad 2e^- \quad \text{--------->} \quad 2I^-$$

II - DOSAGE D'UNE SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM $Na_2S_2O_3$ PAR L'IODE I2 :

L'iode réagit sur le thiosulfate $S_2O_3^{--}$ en l'oxydant en tétrathionate $S_4O_6^{--}$.

1°) - Mode opératoire:

* Erlenmeyer : 10 ml d'iode (mesurés avec la pipette)

  \+ 4 gouttes d'empois d'amidon.

* Burette : Solution de thiosulfate de sodium.

La fin du dosage est indiquée par la disparition de la couleur bleue.

* Répétez 3 fois le dosage.

2°) - Resultats:

* Calculer le volume moyen de thiosulfate de sodium.

* Ecrire la demi-réaction du couple $S_2O_3^{--}/S_4O_6^{--}$.

* En déduire l'équation bilan et l'équation globale du dosage.

* Quel est le nombre d'équivalents p_1 de l'iode et p_2 du thiosulfate ?

* Quel est le rôle de l'empois d'amidon dans ce dosage ?

* Calculer la normalité N_2, la molarité M_2 et le titre pondéral P_2 du thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3,5H_2O$).



* Chaque résultat sera donné avec son incertitude et son unité.

Remarque:

La normalité N_1 de l'iode vous sera donnée pendant la séance de TP.

III - DOSAGE EN RETOUR DU BISULFITE DE SODIUM $NaHSO_3$ par l'IODE I_2:

Une solution d'iode I_2 est utilisée en excès pour oxyder la solution de bisulfite HSO_3^- à l'état de sulfate SO_4^{--}.

L'excès d'iode sera dosé par la solution de thiosulfate $S_2O_3^{--}$ titrée précédemment: c'est le principe d'un dosage en retour.

1°) - Mode opératoire:

* Erlenmeyer: 10 ml de bisulfite (mesurés avec la pipette)
  + 20 ml d'iode (mesurés avec la pipette)
  + 20 ml d'eau distillée (mesurés avec l'éprouvette)
  + 4 gouttes d'empois d'amidon

* Burette: Solution de thiosulfate de sodium.

La fin du dosage est indiquée par la disparition de la coloration bleue due à l'empois d'amidon.

* Répétez 3 fois ce dosage.

2°) - Résultats:

* Donner le volume moyen de thiosulfate versé.

* Ecrire la demi-réaction du couple HSO_3^-/SO_4^{--}.

* En déduire la réaction bilan de l'iode sur les ions bisulfite.

* Donner la relation reliant (N_1, V_1) de I_2, (N_2, V_2) de $Na_2S_2O_3$ et (N_3, V_3) de $NaHSO_3$.

* Calculer la normalité N_3 et son incertitude.

* Ecrire l'équation d'hydrolyse du bisulfite sec $Na_2S_2O_5$ en bisulfite de sodium.

* En déduire la molarité M_4 et le titre pondéral P_4 du bisulfite sec $Na_2S_2O_5$.

****

